

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

平4-202645

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月23日

C 22 C 38/00
B 22 F 1/00
1/02
3/14
C 22 C 32/00
38/00
C 23 C 8/14
H 01 B 3/10
H 01 F 1/24

3 0 4

U

F

D

3 0 3

T

7047-4K
7803-4K
7803-4K
7803-4K
7047-4K
6813-4K
8116-4K
9059-5G
7371-5E

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ナノコンポジット材料及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-335929

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者	菅 谷 康 博	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	井 上 修	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	廣 田 健	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	釘 宮 公 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 池内 寛幸	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

ナノコンポジット材料及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属母相粒子(第1の物質)が高密度成形されてなり、前記第1の物質の表面が、主成分がアモルファス酸化物からなる薄膜層(第2の物質)の膜で覆われてなるナノコンポジット材料。

(2) 第1の物質がFe系の金属母相粒子からなり、第2の物質が、主成分がFe系のアモルファス酸化物からなる請求項1記載のナノコンポジット材料。

(3) 第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を含む請求項1記載のナノコンポジット材料。

(4) 金属母相粒子(第1の物質)が高密度成形されてなり、前記第1の物質の表面が、主成分がアモルファス酸化物からなる薄膜層(第2の物質)の膜で覆われてなるナノコンポジット材料を製造する方法であって、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも

も一種以上の元素を固溶させ、その母相粒子の表面を酸化させることによって、第2の物質である主成分がFe系のアモルファスの酸化物薄膜を形成する工程と、その母相粒子を焼結する工程とを含むことを特徴とするナノコンポジット材料の製造方法。

(5) 第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を固溶させる量が、Cu元素が0.20~0.55重量%、P元素が0.06~0.15重量%、Cr元素が0.30~1.25重量%、Ni元素が0.5重量%以上の範囲である請求項4記載のナノコンポジット材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子部品・電子機器において使用されるナノコンポジット材料及びその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より電子部品・電子機器には樹脂をマトリ

ックスとしてセラミックスを充填剤としたものや、金属をマトリックスとしてセラミックス等を分散複合材としたものが用いられてきた。これらの中で、金属を分散粒子として絶縁層で分離したナノコンポジット材料は、例えば、高飽和磁束密度の磁性金属／絶縁体系のように、電気抵抗を大きくして高周波領域の渦電流損失を低減させる等、金属と絶縁体の性質を合わせ持つ、従来にはない特性の新材料を作製しようとするものであった。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、従来の金属／絶縁体系ナノコンポジット材料は、高電気抵抗を得るためには、絶縁層の膜厚を厚くしなければならず、金属粒子の間隔が大ききものであった。この様な構造では、磁芯材料として利用する場合、絶縁層の電気抵抗のために透磁率が大幅に低下するという課題があった。

そこで、絶縁層の膜厚を極薄く形成した後これを高密度に焼結させることも試みられているが、膜厚が薄くなり、高密度化するほど金属粒子同士

の直接接触が生じ易くなり、電気抵抗が低下して期待した特性が得られていないという課題があった。

また、金属母相粒子として、Fe系母相合金を用いたナノコンポジット材料は、錆やすいという課題もあった。

本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、膜厚が薄くとも、高密度に焼結させたときに金属粒子同士がほぼ接触することのない構造を持ち、さらには表面層に耐候性を持たせて錆の発生しにくいナノコンポジット材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

前記目的を達成するため、本発明のナノコンポジット材料は、金属母相粒子（第1の物質）が高密度成形されてなり、前記第1の物質の表面が、主成分がアモルファス酸化物からなる薄膜層（第2の物質）の膜で覆われてなるという構成からなる。

前記構成においては、第1の物質がFe系の金属

母相粒子からなり、第2の物質が、主成分がFe系のアモルファス酸化物からなることが好ましい。

また前記構成においては、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を含むことが好ましい。

次に、本発明のナノコンポジット材料の製造方法は、金属母相粒子（第1の物質）が高密度成形されてなり、前記第1の物質の表面が、主成分がアモルファス酸化物からなる薄膜層（第2の物質）の膜で覆われてなるナノコンポジット材料を製造する方法であって、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を固溶させ、その母相粒子の表面を酸化させることによって、第2の物質である主成分がFe系のアモルファスの酸化物薄膜を形成する工程と、その母相粒子を焼結する工程とを含むことを特徴とする。

前記本発明方法の構成においては、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を固溶させる量が、

Cu(0.20wt%～0.55wt%)、P(0.06wt%～0.15wt%)、Cr(0.30wt%～1.25wt%)、Ni(0.5wt%以上)の範囲であることが好ましい。

〔作用〕

前記本発明の構成によれば、金属母相粒子（第1の物質）が高密度成形されてなり、前記第1の物質の表面が、主成分がアモルファス酸化物からなる薄膜層（第2の物質）の膜で覆われてなるので、膜厚が薄くとも、高密度に焼結させたときに金属粒子同士がほぼ接触することのない構造を持ち、さらには表面層に耐候性を持たせて錆の発生しにくいナノコンポジット材料とすることができる。

また、第1の物質がFe系の金属母相粒子からなり、第2の物質が、主成分がFe系のアモルファス酸化物からなるという本発明の好ましい構成によれば、高周波領域においても高い透磁率を有するナノコンポジット磁性体が得られ、更に、そのナノコンポジット磁性体は、耐候性を持ったFe系アモルファス酸化物薄膜により、防食効果を持つも

のとすることができる。

また、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を含むという本発明の好ましい構成によれば、本発明の作用・効果をさらに高いものとすることができる。

次に、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を固溶させ、その母相粒子の表面を酸化させることによって、第2の物質である主成分がFe系のアモルファスの酸化物薄膜を形成する工程と、その母相粒子を焼結する工程とを含むという本発明方法によれば、前記ナノコンポジット材料を合理的に効率良く製造することができる。

また、第1の物質であるFe系合金母相粒子成分中に、Cu、P、Cr、Niのうち少なくとも一種以上の元素を固溶させる量が、Cu (0.20wt%~0.55wt%)、P (0.06wt%~0.15wt%)、Cr (0.30wt%~1.25wt%)、Ni (0.5wt%以上) の範囲であるという本発明方法の好ましい構成によれば、さらに前記ナノコンポジット

気抵抗の複合焼結体が、より薄い絶縁膜で得られる。

本発明において、合金粒子に、Fe-Si、Fe-Si-Al、Fe-Si-Al-Ni、Fe-Ni、Fe-Al等の磁性体を用いると、高周波領域に於いても高い透磁率を有するナノコンポジット磁性体を得られる。

さらに、そのナノコンポジット磁性体は、耐候性を持ったFe系アモルファス酸化物薄膜により、防食効果を持つ。

また、金属母相粒子にAl、Si等の単体の金属を用い、それらの粒子をそれぞれAl-O、Si-O系のアモルファスの酸化物の薄膜で覆われるように構成した後、焼結させると、 μ mオーダーの薄い酸化膜で以てAl、Siの特性を持つ、絶縁体のナノコンポジット材料を得られる。

本発明のナノコンポジット材料は、主成分がアモルファスの酸化物である薄膜を第2の物質、金属母相粒子を第1の物質とし、第2の物質で第1の物質を覆う構成をとった焼結体である。

第1の物質が磁性材料である場合は、各種磁性

ト材料を合理的に効率良く製造することができる。

[実施例]

本発明は、絶縁層にアモルファスの酸化物を用いることにより、膜厚が薄くとも、高密度に焼結させたときに金属粒子同士がほぼ接触することのない構造を持つこと、さらにその中で金属母相粒子としてFe系金属母相粒子を用いる場合は、その金属母相粒子に微量添加元素を含有させ、その粉体粒子を酸化させることによってナノコンポジット材料の表面層に耐候性を持つアモルファス酸化物の薄膜を形成させるものである。

発明者等は、例えばFe系合金粒子を酸化させることにより表面に、Fe系の酸化物層を形成し、それらの粒子を高密度に焼結させると、絶縁層の膜厚が十数 μ mオーダーの場合は、焼結時に絶縁膜が破損して、電気抵抗が低下することを見いだした。これに対し本発明の方法では、合金粒子に微量添加元素を含有させて酸化させることによって、絶縁層をより緻密化したアモルファスの酸化物で形成する。しかる後に高密度に焼結させると、高電

金属の内、高飽和磁束密度で且つ高透磁率のFe系磁性材料が、本発明の目的とするナノコンポジット磁性材料を得る上で望ましい。Fe系磁性材料の具体例としては、例えばFe-Al系合金、Fe-Ni系合金、Fe-Si系合金、Fe-Si-Al系合金、Fe-Si-Al-Ni系合金、Fe-Ni-Mo系合金等が挙げられる。

又、金属的性質（高熱伝導率、高熱膨張率等）を有する絶縁体のナノコンポジット材料を得ることを目的とする場合、具体例としては、第1の物質としてAl、Si等の金属が挙げられる。

以下代表的に、第1の物質としてAl、Fe-Ni系合金、Fe-Si-Al系合金を用いた場合について具体例を説明する。

実施例1

基盤材料として、絶縁性のある高熱伝導率の材料が望まれている。そこでAlを絶縁化したナノコンポジット材料を得ることを目的として、以下の実験を行なった。

大気中雰囲気下、500℃、60時間熱処理を行ない、Al-O系の酸化絶縁膜を、Al粉末（粒径 2μ m）

表面に形成した。この金属粉体を500 [kg/cm²] で加圧成型して、成型体を作製後、Ar中600℃で1時間500 [kg/cm²] の圧力でホットプレスし、高密度（相対密度98～99%）ナノコンポジット材料を作製した。この場合の絶縁膜厚は、粒径、重量増の値から $\delta = 187 \text{ nm}$ であり、得られた焼結体の密度、及び電気抵抗は、 $d = 2.67 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ 、 $\rho = 1.5 \times 10^6 \text{ [}\Omega\text{cm]}$ となった。一方、同じAl粉末（粒径2 μm ）表面にArガス雰囲気下（ $P_{O_2} = 1000 \text{ ppm}$ ）、100℃、5時間熱処理を行ない、ほぼ同じ膜厚（ $\delta = 187 \text{ nm}$ ）の絶縁膜を形成した後、同様のホットプレスを行ない高密度の焼結体を得た。この焼結体の密度は $d = 2.64 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ でほぼ同じ値が得られたが、電気抵抗は $\rho = 2.3 \text{ [}\Omega\text{cm]}$ となり、絶縁性は得られなかった。そこで、両者の絶縁膜をX線で結晶構造を調べたところ、前者では、回折ピークが確認されなかったのに対し、後者では Al_2O_3 に対応する回折ピークが確認された。これは、600℃の皮膜作製温度では Al_2O_3 が結晶化するには不十分な温度であることを示してい

絶縁膜の膜厚との相関関係を示した。これらの結果を見ると、このナノコンポジット磁性材料の電気抵抗は $\rho = 10^{-1} \sim 10^3 \text{ (}\Omega\text{cm)}$ であるため、透磁率は高周波域で周波数に依存し、周波数1MHzでの $\mu = 433$ であった。

なお、ここで形成した絶縁膜も実施例1と同様に非晶質である事が確認された。これは合金組成にNiが4wt%含まれていること及び、600℃、10時間ではFe系の酸化物が結晶化するには不十分な温度、時間であることが原因として考えられる。

比較例 1

酸素分圧 $P_{O_2} = 100 \text{ ppm}$ のアルゴンガス雰囲気（ガス流量200cc/min）下で、実施例1と同一の粉体に対して900℃、3時間熱処理を行ない、Al₂O₃を主成分とする厚さ十数nmの絶縁膜を、表面に形成した。この合金粉体を500 [kg/cm²] で加圧成型して、成型体を作製後、Ar中800℃で2時間1000 [kg/cm²] の圧力でホットプレスし、高密度（相対密度98～99%）ナノコンポジット磁性材料を作製した。このナノコンポジット磁性材料の透

る。この事から、高電気抵抗を維持する膜としてアモルファスの膜が結晶質の膜より優れていることがわかった。

第2の物質としてアモルファスの酸化物を用いることによって、最も効果的に高電気抵抗を維持できる場合としてFe系の酸化膜を挙げることができる。

以下、Fe系の場合の実施例について説明する。
実施例 2

大気中雰囲気下、600℃、10時間熱処理を行ない、Fe₂O₃を主成分とする厚さ十数nmの絶縁膜を、組成が重量%（以後wt%と記す）比でFe-Si-Al-Ni=87:6:4:3の球状粉末（#250メッシュ通過粉体、平均粒径約20 μm ）表面に形成した。この合金粉体を500 [kg/cm²] で加圧成型して、成型体を作製後、Ar中800℃で2時間1000 [kg/cm²] の圧力でホットプレスし、高密度（相対密度98～99%）ナノコンポジット磁性材料を作製した。このナノコンポジット磁性材料の磁気特性のうち、第1図に透磁率 μ の周波数依存性を、第2図には透磁率と

磁率 μ の周波数依存性を第1図に示した。これらの結果を見ると、このナノコンポジット磁性材料の電気抵抗は $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ (}\Omega\text{cm)}$ と低電気抵抗であるため、透磁率は周波数に依存し、周波数1MHzで $\mu = 60$ の値を示し、高周波数域では透磁率は極端に減少する。また、ここでAl₂O₃を主成分として形成された絶縁膜の結晶構造を調べるために、粒径の小さい（1 μm ）同じ組成の粉体の対して、同様の熱処理、焼結プロセスを施し絶縁膜の体積比率を大きくした後X線解析したところ、結晶質の Al_2O_3 であることが確認された。

以上より、ほぼ同一の膜厚でありながら、Al₂O₃を主成分とする酸化膜（比較例1）よりFe₂O₃を主成分とする酸化膜（実施例1）の方が高電気抵抗を得る方法として優れていることが確認された。なお、ここでFe₂O₃を主成分として形成された絶縁膜は、同様の小粒径の粉体を用いて調べたところ、アモルファスであることがX線解析で確認された。

これらの事より、第1の物質を覆う第2の物質として、Fe系のアモルファスの酸化膜がAl系結晶

質の膜より優れていることがわかった。

実施例3

微量添加元素としてP:0.1wt%, Cr:0.4wt%を固溶させた組成が重量% (以後wt%と記す) 比でFe-Si-Al-Ni=87:5:4:3の球状粉末(250メッシュ通過粉、平均粒径約30 μ m)を大気中雰囲気下、600度、10分間熱処理を行ない、Fe-Oを主成分とする厚さ十数 μ mの絶縁膜を形成した。この合金粉体を500[kg/cm²]で加圧成型して、成型体を作製後、Ar中800℃で2時間1000[kg/cm²]の圧力でホットプレスし、高密度(相対密度98~99%)ナノコンポジット磁性材料を作製した。このナノコンポジット磁性材料の磁気特性を、実施例1、比較例1と同様に第1図に透磁率 μ の周波数依存性で示した。この結果を見ると、この実施例のナノコンポジット磁性材料の電気抵抗が $10^2 \sim 10^3$ (Ω cm)と高電気抵抗であるため、透磁率は周波数に殆ど依存せず、周波数1MHzで $\mu=1577$ の値を示した。微量添加元素を含有することにより表面の酸化により形成された絶縁層の膜質が高電気抵

[Ω cm]となり、同じアモルファスのFeを主成分とする酸化膜においても、微量添加元素を母相金属粒子に固溶させて、その表面を酸化させて形成された酸化膜がより、高電気抵抗を得る上で優れていることが確認された。また、絶縁層を形成する工程としても、粉体の表面を酸化する方法の方がより低コストで簡略化されている。

また、母相金属粒子に固溶させる添加元素としては、Cu, Niについても、P, Crと同様な効果が確認された。

添加元素は、Cu, Ni, P, Crの内一種以上で、本発明の効果が得られ、特に添加範囲がCuの場合が0.20wt%~0.55%, Pの場合が0.06wt%~0.15wt%, Crの場合が0.30wt%~1.25wt%, Niの場合が0.5wt%以上の時に、特に緻密でアモルファスの酸化物の膜が得られた。また、Fe-Oのアモルファス絶縁層に、Cu, Ni, P, Crが含まれても含まれなくとも、同様の効果が得られた。

〔発明の効果〕

本発明は、絶縁層にアモルファスの酸化物を用

抗の焼結体を得るうえで改善されていることがわかった。

実施例4

酸素分圧 $P_{O_2}=1000$ ppmのアルゴンガス雰囲気下、5分間でFeをターゲットとしてスパッタリングを行ない、Fe-Oを主成分とする厚さ数 μ mの絶縁膜を、wt%比で組成がNi:Fe=78.5:21.5のFe-Ni合金の球状粉末(250メッシュ通過粉、平均粒径約30 μ m)の表面に形成した。そこでこの粉末に対して、500[kg/cm²]で加圧成型して、成型体を作製後、Ar中800℃で2時間1000[kg/cm²]の圧力でホットプレスし、高密度(相対密度98~99%)ナノコンポジット磁性材料を作製した。

また、比較のため、P:0.1wt%, Cr:0.4wt%をあらかじめ固溶させた同じ組成のFe-Ni合金の球状粉末を、大気中600℃、10分熱処理を行ない厚さ十数 μ mのFe-O系の絶縁層を形成し、同様のホットプレス条件で焼結させ、磁性材料を作製した。

両者の焼結体の電気抵抗を比較すると前者が $\rho=10^{-2} \sim 10^{-1}$ [Ω cm]、後者が $\rho=10^1 \sim 10^2$

いることにより、膜厚が薄くとも、高密度に焼結させたときに金属粒子同士がほぼ接触することのない構造を持つこと、その中で金属母相粒子としてFe系金属母相粒子を用いる場合は、その金属母相粒子に微量添加元素を含有させ、その粉体粒子を酸化させることによって、ナノコンポジット材料の表面層に耐候性を持つアモルファス酸化物の薄層を形成し、錆びない構造を持つこと、これらの特徴を有する材料を得ることが出来る効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例2、3と比較例1に於けるナノコンポジット磁性材料の透磁率と周波数の関係を示す図、第2図は本発明のナノコンポジット磁性材料に適用できる透磁率と絶縁層の膜厚の関係を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 池内寛幸ほか1名

